

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 02 mars 2001 (02.03.01)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire 1548K005-WO
Demande internationale no PCT/FR00/01636	Date de priorité (jour/mois/année) 11 juin 1999 (11.06.99)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 13 juin 2000 (13.06.00)	
Déposant POUYFAUCON, Jacques, Pierre etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

03 janvier 2001 (03.01.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

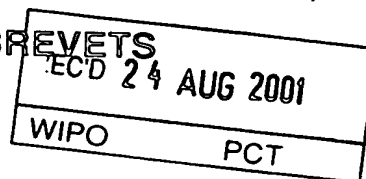
Bureau international de l'OMPI  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé



R. Forax

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 1548K005--WO	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01636	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 11/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09D5/08		
Déposant POUYFAUCON JACQUES, PIERRE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li><li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li><li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li><li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li><li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li><li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li></ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 03/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 22.08.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Wirth, M N° de téléphone +49 89 2399 8595 	

# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01636

## I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-27                      reçue(s) le                      31/08/2000    avec la lettre du                      23/08/2000

### Revendications, N°:

1-15                      reçue(s) le                      31/08/2000    avec la lettre du                      23/08/2000

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
  - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
  - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,            pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,                feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01636

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-15
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-15
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-15
	Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :  
**voir feuille séparée**

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Nouveauté et activité inventive (Art. 33(2) et (3) PCT).

a) Référence est faite au point VIII ci dessous. Etant donné le manque de clarté des revendications, un examen complet de la nouveauté et de l'activité inventive n'est pas possible.

b) Référence est faite aux documents suivants:

D1: EP-A-0 516 346

D2: EP-A-0 277 711

D3: EP-A-0 763 574

D4: EP-A-0 035 316

D5: WO 99 06450 A

D6: EP-A-0 704 465

c) D3 et D5 décrivent des compositions comprenant entre autres, un liant filmogène et un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et porteur de groupes acides phosphoniques. (voir D3: page 1, ligne 45-page 2, ligne 11; page 3, ligne 57-page 4, ligne 2 et tableau 1; D5: revendication 1).  
L'objet de la revendication 4 ne semble donc pas nouveau (Art. 33(2) PCT). Pour les mêmes raisons, le procédé de la revendication 1 n'est pas considéré nouveau.

d) Les autres documents cités dans le rapport de recherche pourraient s'avérer également pertinents lorsque les revendications auront été clarifiées.

**Concernant le point VIII**

**Observations relatives à la demande internationale**

1. Les revendications ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas

clairement défini.

- a) Dans le préambule de la revendication 4, il est indiqué que la composition revendiquée contient "un liant et au moins un additif". Ceci est en contradiction avec la partie caractérisante de cette même revendication dans laquelle (au moins) deux additifs sont cités.
- b) Dans les revendications 1 et 4, la composition contient " un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal" et "un additif oligomère porteurs d'acides phosphoniques". D'après la description et les exemples, il semble qu'un seul additif soit effectivement décrit ou que ces deux composés soient en fait un seul et même additif. Une clarification est nécessaire. Le demandeur est prié d'expliquer ce qui distingue ces deux additifs et quelles parties de la description se rapportent à chacun des 2 additifs.
- c) Dans les revendication 8 et 9, il n'est pas clair si le terme "les additifs" se réfère aux additifs inhibiteurs de corrosion, aux additifs porteurs d'acides phosphoniques ou au deux.
- d) La revendication 13 semble redondante car la composition de la revendication 4 comprenant un additifs porteur d'acides phosphoniques, elle comprend des groupes acides phosphoniques.
- e) Le terme "additif de réactivité" utilisé dans les revendications 14 et 15 n'a pas d'antécédent dans la revendication 4. S'agit il de l'inhibiteur de corrosion réactif avec le métal ou de l'additif oligomère porteur de groupes acides phosphoniques?

10/018195  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

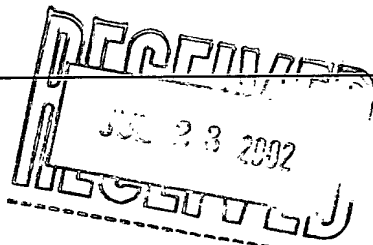
Applicant's or agent's file reference 1548K005-WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01636	International filing date (day/month/year) 13 June 2000 (13.06.00)	Priority date (day/month/year) 11 June 1999 (11.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 5/08		
Applicant POUYFAUCON, Jacques, Pierre		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.  
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application



RECEIVED  
MAY 9 1 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 03 January 2001 (03.01.01)	Date of completion of this report 22 August 2001 (22.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01636

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-27 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_ 1-15 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

## 1. Novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and (3))

(a) Reference is made to Box VIII below. Because of the lack of clarity of the claims, a full assessment of novelty and inventive step is not possible.

(b) Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 516 346

D2: EP-A-0 277 711

D3: EP-A-0 763 574

D4: EP-A-0 035 316

D5: WO 99 06450 A

D6: EP-A-0 704 465

(c) D3 and D5 describe compositions including, *inter alia*, a film-forming binder and a corrosion inhibitor additive that reacts with metal and has phosphonic acid groups (see D3, page 1, line 45 to page 2, line 11; page 3, line 57 to page 4, line 2 and table 1; D5, claim 1).  
Therefore, the subject matter of claim 4 does not appear to be novel (PCT Article 33(2)). For the same

reasons, the method of claim 1 is not considered to be novel.

- (d) The other documents cited in the search report may also prove to be relevant once the claims have been clarified.

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The claims fail to comply with the requirements of PCT Article 6 in so far as the subject matter for which protection is sought has not been clearly defined.
  - (a) The preamble of claim 4 indicates that the composition claimed contains "a binder and at least one additive". This is inconsistent with the characterising part of the same claim, which mentions (at least) two additives.
  - (b) In claims 1 and 4, the composition contains "a corrosion inhibitor additive that reacts with metal" and "an oligomeric additive having phosphonic acid groups". According to the description and the examples, it appears that only one additive is actually described or that these two compounds are in fact one and the same additive. Clarification is required. The applicant is requested to explain what differentiates said two additives and indicate the parts of the description that relate to each of the two additives.
  - (c) In claims 8 and 9, it is not clear whether the term "the additives" refers to the corrosion inhibitor additives, the additives having phosphonic acid groups, or both.
  - (d) Claim 13 appears to be redundant because since the composition of claim 4 includes an additive having phosphonic acid groups, it includes phosphonic acid

## VIII. Certain observations on the international application

groups.

- (e) There is no precedent in claim 4 for the term "reactivity additive" used in claims 14 and 15. Is the additive in question the corrosion inhibitor that reacts with metal or the oligomeric additive having phosphonic acid groups?

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference <b>1548K005--WO</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. <b>PCT/FR 00/ 01636</b>	International filing date (day/month/year) <b>13/06/2000</b>	(Earliest) Priority Date (day/month/year) <b>11/06/1999</b>
Applicant  <b>POUYFAUCON JACQUES, PIERRE</b>		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.



It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

**1. Basis of the report**

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :



contained in the international application in written form.



filed together with the international application in computer readable form.



furnished subsequently to this Authority in written form.



furnished subsequently to this Authority in computer readable form.



the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.



the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

**4. With regard to the title,**

the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows:

**5. With regard to the abstract,**

the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

**6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No.**

as suggested by the applicant.



because the applicant failed to suggest a figure.



because this figure better characterizes the invention.



None of the figures.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01636

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C23F C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A ✓	EP 0 516 346 A (CIBA GEIGY AG) 2 December 1992 (1992-12-02) page 6, line 1 -page 8, line 50 page 9, line 31 -page 10, line 4 page 10, line 56 -page 11, line 16 ---	1,4-6,8, 12-15
A ✓	EP 0 277 711 A (ICI PLC) 10 August 1988 (1988-08-10) page 2, line 28-39 page 4, line 17-54 page 5, line 3-5 page 5, line 4-53 --- -/--	1,2,4,5, 8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2000

Date of mailing of the international search report

11/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A ✓	EP 0 763 574 A (DAINIPPON TORYO KK) 19 March 1997 (1997-03-19) page 2, line 45 -page 3, line 21 page 3, line 55 -page 4, line 2 page 4, line 5-9 page 4, line 23-25 ----	4, 5, 8-15
A ✓	EP 0 035 316 A (ICI PLC) 9 September 1981 (1981-09-09) page 3, line 30 -page 4, line 14 page 5, line 26 -page 6, line 20 page 6, line 23-27 ----	1-4
A ✓	WO 99 06450 A (BRUYLANTS PAUL PETER ;HUYBRECHTS JOSEF (BE); KIRSHENBAUM KENNETH S) 11 February 1999 (1999-02-11) ----	
A ✓	EP 0 704 465 A (COCKERILL RECH & DEV) 3 April 1996 (1996-04-03) cited in the application -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01636

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0516346	A	02-12-1992	CA 2070091 A	01-12-1992
			DE 69219009 D	22-05-1997
			DE 69219009 T	18-12-1997
			ES 2102463 T	01-08-1997
			JP 5202147 A	10-08-1993
			US 5604291 A	18-02-1997
			US 5681479 A	28-10-1997
			US 5376731 A	27-12-1994
EP 0277711	A	10-08-1988	AT 61423 T	15-03-1991
			AU 601544 B	13-09-1990
			AU 1065988 A	28-07-1988
			CA 1333216 A	29-11-1994
			DE 3861864 D	11-04-1991
			GR 3001562 T	23-11-1992
			JP 2604396 B	30-04-1997
			JP 63199883 A	18-08-1988
			US 4814010 A	21-03-1989
			ZA 8800337 A	22-02-1989
			ZW 588 A	10-08-1989
EP 0763574	A	19-03-1997	JP 9059562 A	04-03-1997
			DE 69600303 D	25-06-1998
			DE 69600303 T	24-09-1998
			US 5883200 A	16-03-1999
EP 0035316	A	09-09-1981	AT 7926 T	15-06-1984
			AU 537468 B	28-06-1984
			AU 6631781 A	06-08-1981
			CA 1159589 A	27-12-1983
			DE 3164018 D	19-07-1984
			JP 1040068 B	24-08-1989
			JP 1562300 C	12-06-1990
			JP 56122874 A	26-09-1981
			US 4532159 A	30-07-1985
			ZA 8100215 A	27-01-1982
WO 9906450	A	11-02-1999	AU 8601698 A	22-02-1999
			EP 1000094 A	17-05-2000
EP 0704465	A	03-04-1996	BE 1008706 A	02-07-1996
			AT 192759 T	15-05-2000
			DE 69516789 D	15-06-2000
			US 5753764 A	19-05-1998



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/77101 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C09D 5/08

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01636

(22) Date de dépôt international: 13 juin 2000 (13.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/07440 11 juin 1999 (11.06.1999) FR

(71) Déposants et

(72) Inventeurs: POUYFAUCON, Jacques, Pierre [FR/FR];  
18, rue de Porteteni, F-40480 Vieux-Boucau-les-Bains  
(FR). BOUTEVIN, Bernard, Jean, Léon [FR/FR]; 1, rue  
A. Mathieu, F-34000 Montpellier (FR). HERVAUD, Yves  
[FR/FR]; 174, avenue de Lodeve, F-34000 Montpellier  
(FR).

(74) Mandataire: RATABOUL, Michel; CMR International,  
10, rue de Florence, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PROTECTING METALS AGAINST CORROSION AND NON-POLLUTING REACTIVE COMPOSITION THEREFOR

(54) Titre: PROCEDE DE PROTECTION DES METAUX CONTRE LA CORROSION ET COMPOSITION REACTIVE NON POLLUANTE POUR SA MISE EN OEUVRE

(57) Abstract: The invention concerns a method for protecting metal products against corrosion, characterised in that it consists in applying directly on the metal products, that is without prior treatment, a composition consisting at least of a film-forming binder, at least a corrosion inhibiting additive reactive with metal and at least an oligomer additive bearing phosphonic acids. The inventive composition is characterised in that it comprises a film-forming binder, at least a corrosion inhibiting additive reactive with metal and at least an oligomer additive bearing phosphonic acids.

(57) Abrégé: Le procédé de l'invention concerne la protection de produits métalliques contre la corrosion. Il est caractérisé en ce que l'on applique aux produits métalliques directement, c'est-à-dire sans aucun traitement préalable, une composition formée, au moins, d'un liant filmogène, d'au moins un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et d'au moins un additif oligomère porteur d'acides phosphoniques. La composition de l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend un liant filmogène, au moins un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et au moins un additif oligomère porteur d'acides phosphoniques.

WO 00/77101 A1

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE  
PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Office

[logo]

(43) International publication date:  
December 21, 2000 (12/21/00)

PCT

(10) International Publication No.:

**WO 00/77101 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>:  
C09D 5/08

(21) International Application No.: PCT/FR00/01636

(22) International filing date: June 13, 2000 (06/13/00)

(25) Language of filing: French

(26) Language of publication: French

(30) Priority data:  
99/07440 June 11, 1999 (06/11/99)

FR

(71) Applicants and

(72) Inventors: **POUYFAUCON, Jacques Pierre** [FR/FR]; 18, rue de Porteteni, F-40480 Vieux-Boucau-les-Bains (FR). **BOUTEVIN, Bernard Jean Léon** [FR/FR]; 1, rue A. Mathieu, F-34000 Montpellier (FR). **HERVAUD, Yves** [FR/FR]; 174, avenue de Lodeve, F-34000 Montpellier (FR).

(74) Agent: **RATABOUL, Michel**; CMR International, 10, rue de Florence, F-75008 Paris (FR).

(81) Convention countries named (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Convention countries named (*regional*): ARIPO [African Regional Industrial Property Office] patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI [Organisation africaine de la propriété industrielle; African Industrial Property Organization] patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published**

- With international search report.
- Before the expiration of the time period allotted for amendment of the claims; publication will be repeated if any changes are made.

*For the two-letter codes and other abbreviations, see the "Explanatory notes regarding codes and abbreviations" that appears at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) **Title:** METHOD FOR PROTECTING METALS AGAINST CORROSION AND NON-POLLUTING REACTIVE COMPOSITION THEREFOR

(57) The invention concerns a method for protecting metal articles against corrosion. It is characterized in that it consists in applying to the metal articles directly, i.e., without prior treatment of any kind, a composition formed, at the least, of a film-forming binder, at least one corrosion-inhibiting additive reactive with metal, and at least one oligomer additive bearing phosphonic acids. The composition of the invention is characterized in that it comprises a film-forming binder, at least one corrosion-inhibiting additive reactive with metal, and at least one oligomer additive bearing phosphonic acids.

Procédé de protection des métaux contre la corrosion et  
composition réactive non polluante pour sa mise en œuvre

\*\*\*

5

La présente invention concerne de nouveaux composés  
macromoléculaires, leur synthèse et leur utilisation en mélange  
avec un liant notamment pour peintures, utilisables pour la  
10 protection de surfaces métalliques contre la corrosion.

On connaît déjà des polymères ou copolymères portant des  
groupes phosphonés et des groupes fluorés. De tels produits,  
décrits plus particulièrement dans le brevet BE 09400881, sont  
obtenus à partir d'un polymère et/ou d'un copolymère halogéné qui  
15 est activé par au moins une fonction peroxyde et/ou  
hydroperoxyde, sur laquelle on fixe au moins une chaîne  
phosphonée par l'intermédiaire d'un monomère insaturé.

Les produits décrits dans ledit brevet permettent une  
protection des surfaces métalliques, mais ils présentent de  
20 nombreux inconvénients.

Un premier inconvénient des produits décrits dans la  
technique antérieure est qu'il est nécessaire, pour leur  
synthèse, de partir d'un produit de base, tel qu'un polymère  
et/ou copolymère halogéné du type polyfluorure de vinylidène  
25 (PVDF), qui se trouve dans le commerce. Or, les produits du  
commerce sont très élaborés et donc très chers, ce qui augmente  
le coût du produit final.

Un autre inconvénient, est que le polymère et/ou copolymère  
est thermoplastique et donc sensible à la chaleur.

30 Un troisième inconvénient est que l'activation par des  
faisceaux d'électrons ou par l'ozone sont des procédés onéreux.

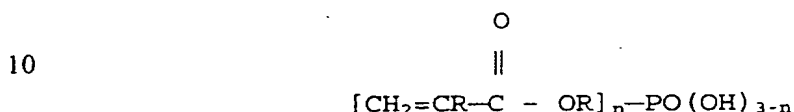
Encore un autre inconvénient est que les produits décrits  
dans le document mentionné ci-dessus, ne permettent pas de  
moduler le temps de protection du métal.

35 Or, dans l'industrie, on souhaite protéger temporairement  
les pièces métalliques, avant leur utilisation, ou bien on  
souhaite une protection plus ou moins longue, en fonction de  
l'utilisation postérieure des pièces métalliques. Ainsi, on veut  
pouvoir stocker des pièces protégées, pendant des durées  
40 variables de quelques mois, pour pouvoir ensuite les utiliser.

On connaît aussi des polymères ou des copolymères portant des groupes phosphonés, des groupes filmogènes et des groupes réticulables.

L'Etat de la Technique sur la synthèse des copolymères comportant du phosphore peut se résumer ainsi :

- les monomères phosphatés qui sont des acrylates de formule suivante

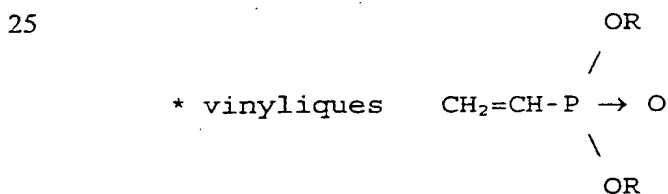


décrits dans les brevets :

- \* USP 5 378 291 (NIHON PARKERIZING Co),
- 15 \* PCT WO 88/02 382 (DU PONT DE NEMOURS),
- \* EPA 0 221 498 (JOHSON et SON),
- \* EPA 0 376 591 (ROHM and HAAS),
- \* EPA 0 458 245 A1 (NIPPON PAINT Co).

Les inconvénients de ces produits sont tout d'abord leur instabilité à l'hydrolyse (liaison C-O-P) et leur fonctionnalité en double liaison réactivité supérieure à 1, ce qui les exclut naturellement du domaine des peintures solvatées.

- les monomères phosphonés qui sont de plusieurs types :

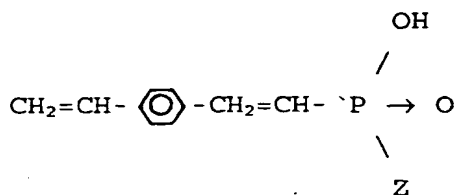


qui sont décrits dans les brevets :

- \* DP 2 232 711 (STAUFFER Chem.)
- \* EPA 0 069 318 (HOECHST)

Leur principal inconvénient, outre le prix, est leur très mauvaise réactivité en polymérisation.

- les styréniques :



5

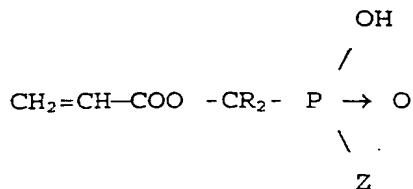
Z = R, OR

qui sont décrits dans le brevet USP 3 051 740 (MONSANTO).

L'inconvénient de ces produits est que leur synthèse est délicate et de prix très élevé.

10

- les acrylates



15

Z = R, OR

20 décrits dans les brevets :

\* EPA 0 278 029 (DOW CHEMICAL)

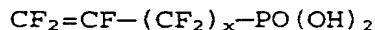
\* USP 4 658 003 (DOW CHEMICAL)

dont on peut craindre une instabilité chimique des produits obtenus. De plus, l'utilisation et l'élimination des aldéhydes, et surtout du formol indispensable à la synthèse, est très décriée sur le plan environnemental.

25

- les fluorophosphonés

30



décrits dans le brevet EPA 0 398 250 (DAIKIN)

Leurs inconvénients sont une mauvaise réactivité en polymérisation radicalaire et une synthèse préalable très complexe.

35

Les peintures usuelles sont composées d'un produit filmogène qui forme un film sur le métal, d'un ou plusieurs solvants, de pigments et/ou colorants, et qui durcit à la température ambiante ou à des températures plus élevées. Ces peintures sont appliquées sur le métal directement lorsqu'il est

40

exempt d'oxydation, d'impuretés et/ou de salissures, ou après un traitement anticorrosion de celui-ci, par exemple une phosphatation suivie d'une chromatation. Les produits utilisés pour ce traitement anticorrosion contiennent des dérivés de métaux lourds qui sont toxiques et des solvants très volatils. Ainsi, ces traitements sont nocifs, à la fois pour la santé humaine et pour l'environnement.

On peut également citer les brevets suivants comme faisant partie de l'Etat de la Technique :

- 10 \* EP 0 516 346 qui décrit un procédé de synthèse de certains télomères en milieu aqueux et qui prévoit des additifs phosphorés.
- \* EP 0 277 711 qui cite, de manière à peu près aléatoire, sans aucune intention précise, quelques groupes phosphoniques substituants des polyesters, mais ce sont surtout les amines qui sont recherchées et non des phosphonates.
- 15 \*
- \* EP 0 035 316 qui fait allusion à des additifs phosphate de zinc minéraux, et non à des phosphonates organiques.

20 La présente invention concerne un procédé de traitement et une composition qui a la propriété d'assurer la protection anticorrosion et l'adhérence sur le métal, alors que l'on supprime tous les traitements préalables et, en particulier, les traitements anticorrosion de phosphatation et de chromatation.

25 A cette fin, l'invention a pour objet un procédé de protection de produits métalliques contre la corrosion, caractérisé en ce que l'on applique aux produits métalliques directement, c'est-à-dire sans aucun traitement préalable, une composition formée, au moins, d'un liant filmogène, d'au moins un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et d'au moins un additif oligomère porteur d'acides phosphoniques.

30 Selon d'autres caractéristiques de ce procédé :

- les produits métalliques à traiter ayant une surface excessivement oxydée sans pourtant être calaminée, on les soumet à un brossage grossier devant ramener l'oxydation de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur applique la composition ;
- les produits métalliques à traiter étant excessivement gras en surface, on les soumet à un nettoyage grossier devant ramener

le gras de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur applique la composition.

L'invention a également pour objet une composition pour la protection de produits métalliques contre la corrosion, comprenant un liant et au moins un additif, caractérisée en ce qu'elle comprend un liant filmogène, au moins un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et au moins un additif oligomère porteur d'acides phosphoniques.

Selon d'autres caractéristiques de cette composition :

- 10 • elle comprend en outre un ou plusieurs additifs de pigmentation ;
- elle comprend en outre un ou plusieurs produits mouillants ;
- 15 • le produit mouillant est formé par au moins un composant sélectionné parmi les suivants :
  - ⇒ alkyl et aryle phosphonates éthoxylés,
  - ⇒ dérivés fluorocarbonés,
  - ⇒ sulfonate d'ammonium perfluoroalkylé,
  - ⇒ sulfonate de potassium perfluoroalkylé,
  - 20 ⇒ sulfonate d' amino alcool perfluoroalkylé,
  - ⇒ acrylate perfluoroalkylé
- les additifs portent une chaîne polymère compatible avec le liant ;
- les additifs sont des copolymères statistiques à blocs ou 25 greffés portant des séquences ou greffons compatibles avec le liant ;
- les additifs sont des copolymères d'au moins un monomère compatible avec le liant et d'au moins un monomère phosphoné ;
- 30 • le monomère compatible avec le liant est polymérisable en chaîne, sélectionné parmi les acryliques méthacryliques, les styréniques, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle ou le vinyl ester ;
- le monomère compatible avec le liant est sélectionné parmi 35 les monomères polycondensables, les diols ou les diacides époxydes ;
- elle comprend des groupements acides phosphoniques ;
- l'additif de réactivité est un phosphonate ou un phosphate dont les chaînes moléculaires sont soit hydrocarbonées, 40 soit fluorées, soit chlorofluorées ;

- l'additif de réactivité est formé par au moins un composant sélectionné parmi :
  - ⇒ les acides phosphoniques et alkyl phosphoniques,
  - ⇒ les acides phosphoriques,
  - 5 ⇒ l'acide aminotriméthylène phosphonique,
  - ⇒ l'acide 1-hydroxyéthylidène-1-1-diphosphonique,
  - ⇒ l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique,
  - ⇒ l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique,
  - 10 ⇒ l'acide di-éthylène triamine pentaméthylène phosphonique.

L'invention sera mieux comprise par la description détaillée ci-après, qui n'est donnée qu'à titre d'exemple indicatif et non limitatif.

- 15 Parmi les produits utilisés dans les formulations de la composition de l'invention, on peut citer :

A) Les liants filmogènes

- Il s'agit des homopolymères et des copolymères obtenus à partir de monomères insaturés utilisés dans les peintures. Ces  
20 monomères sont de type vinylique, acrylique, styrénique, diénique, halogénés ou non bien connus de l'Homme de Métier.

- Dans le cas des liants réactifs, la réactivité est apportée par des groupements acides carboxyliques (le cas le plus fréquent) mais également par des groupements phosphonés ce qui  
25 les rend plus compatibles avec les additifs de la présente invention.

- Les groupements phosphoniques sont apportés par des monomères décrits plus loin à propos des additifs réactifs.

B) Les additifs réactifs

- 30 Ce sont des composés moléculaires ou macromoléculaires de faibles masses molaires (inférieures à quelques milliers et de préférence voisines d'un millier).

- D'autres part, ces additifs sont tous porteurs de groupements phosphorés (de préférence phosphoniques) et leur rôle  
35 principal est de réagir avec le métal, à sa surface. Dès lors, une fonction acide (P-OH) est le minimum nécessaire.

Trois grandes classes d'additifs sont envisageables :

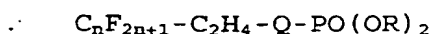
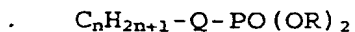
- \* Les alcanes ou alcènes phosphonés



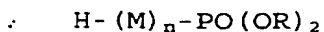
Ces produits possèdent un ou plusieurs groupements phosphoniques en extrémité de chaîne et où à l'intérieur de celle-ci.

Les formules suivantes sont possibles :

- 5 • composés monophosphoniques :



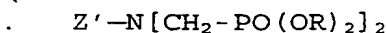
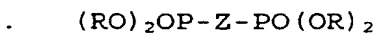
avec Q = rien ou  $SC_x H_{2x}$  et  $x = 2, 3$



- 10 • M =  $C_2 F_4$ ,  $C_2 F_3 Cl$ ,  $C_3 F_6$ ,  $C_2 F_2 H_2$

Dans tous les cas R = H, ou alkyl

- composés diphosphoniques et téléchéliques



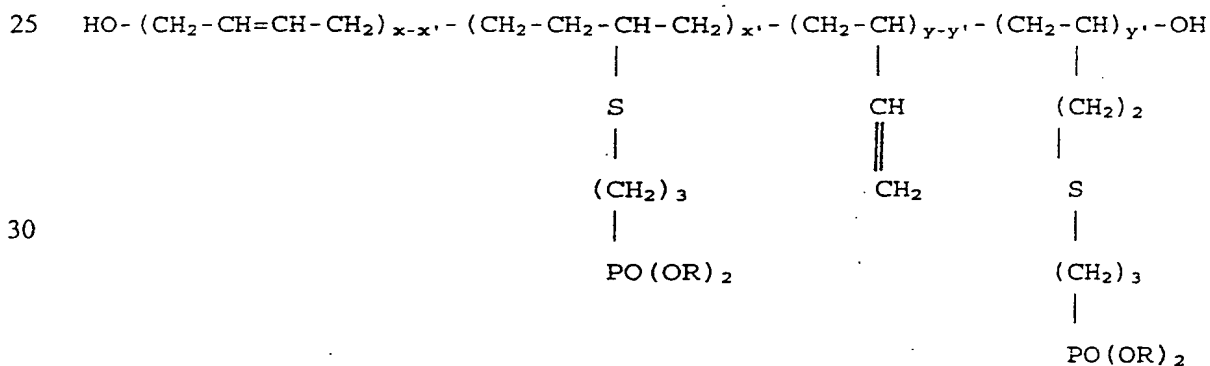
- 15 avec : R = H, alkyl

Z' analogue aux groupements précédemment décrits pour les composés monophosphoniques,

Z = alkylènes ou arylènes issus des diènes non conjugués (divinylbenzène ou hexadiène 1-5 par exemple)

- 20 • composés polyphosphoniques :

Des structures peuvent contenir plusieurs groupements phosphoniques ( $\geq 2$ ). Par exemple à partir du PBHT on a la formule suivante :



- 35 avec R = H ou alkyl

Références :

- Polymer Bulletin 41, 145-151 (1998),  
 - Grafting phosphonated thiol on hydroxy telechelic  
 40 polybutadiene (Bernard Boutevin, Yves Hervaud, Gérard Moutedous).

\* Les télomomères et cotelomères statistiques tous phosphoniques

Les structures sont respectivement les suivantes :

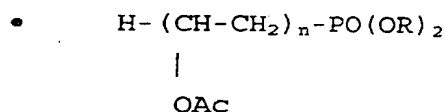


et



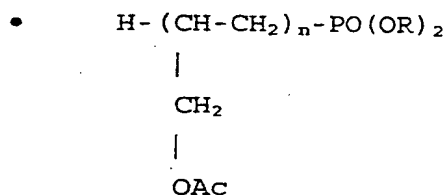
10 Les groupements phosphoniques sont apportés soit par des monomères vinyliques, allyliques, acryliques ou styréniques soit par des agents télogènes (R-X) de type phosphonates (alkyles ou halogénoalkyles).

15 Les comonomères  $M_2$  sont tous ceux utilisés en général en copolymérisation, bien connus de l'Homme de Métier, et dont voici quelques exemples :



20

avec  $R = H$ , alkyl à partir de l'acétate de vinyle



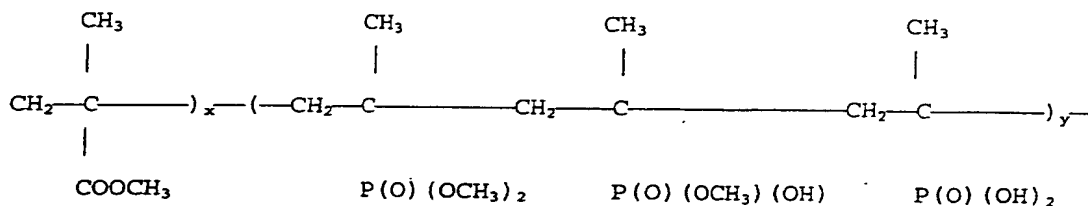
25

avec  $R = H$ , alkyl à partir de l'acétate d'allyle

30

• A partir de méthacrylate de méthyle (MMA) et de méthacrylate de méthyle phosphoné (MAPHOS) on obtient par amorçage radicalaire et après hydrolyse, les copolymères statistiques de formule suivante :

35



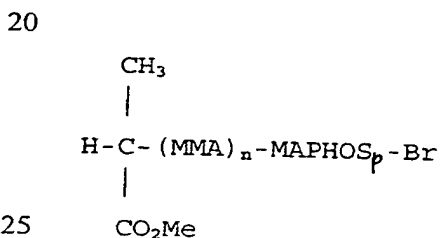
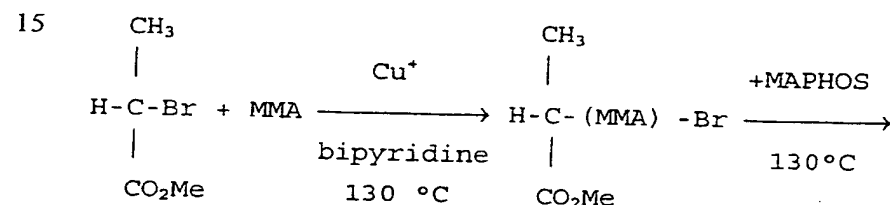
\* Les cotélomères phosphoniques à blocs.

Les récents progrès en polymérisation radicalaire contrôlée permettent d'accéder à des copolymères à blocs -(voir : Synthesis of Block Copolymers by Radical Polymerization and Telomerization  
 5 - Advances in Polymer Science, Vol. 127, p. 88 à 112 - B. Améduri, B. Boutevin and Ph. Gramain, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, URA 1193 CNRS 8, rue Ecole Normale, 34053 Montpellier Cedex France).

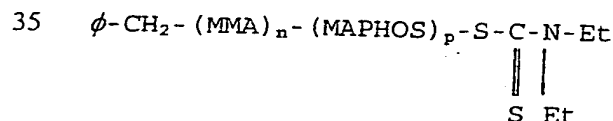
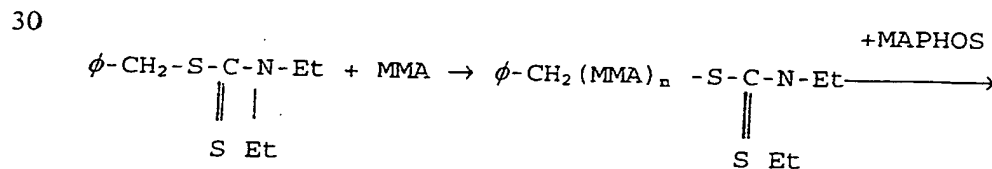
Dans le cas des dérivés méthacryliques, deux méthodes ont  
 10 été utilisées :

- la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP).

Exemple avec le MMA et le MAPHOS :



- à des thiurannes on obtient des cotélomères analogues aux précédents de la façon suivante :



(Polymérisation radicalaire vivante du MMA en présence de dérivés  
 40 pipéridino-dithiocarbamates comme photoiniferters (cf Denis

BERTIN, Bernard BOUTEVIN, Philippe GRAMAIN, Jean-Marc FABRE et Claude MONTGINOUL

- Laboratoire de Chimie Appliquée, UPRES A 50760, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier - Laboratoire de Chimie Structurale Organique, UPRES A 50760, Université Montpellier II, Eup. Polym. J. Vol. 34, N° 1, pp. 85-90, 1998 - Elsevier Science Ltd.).

C) Les additifs anticorrosion

- orthophosphate de zinc, calcium, strontium modifié,
- 10 - orthophosphate de zinc, aluminium modifié,
- orthophosphate de zinc, modifié organique,
- orthophosphate de zinc, molybdène modifié,
- phosphate, silicate de zinc, aluminium hydraté modifié,
- polyphosphate de zinc, calcium, aluminium, strontium,
- 15 modifié,
- etc.

D) Autres additifs

Pigments minéraux :

- Aluminium, mica, écailles de verre, talc, oxyde de titane, oxydes  
20 de fer, sulfate de baryum, vert de chrome, graphite, silices, silicates, etc.

Pigments organiques :

Quinacridones, pyrazolone, isonidoline, quinophtalone, phtalocyanine, indatone, etc.

25 - TENSIOACTIFS :

- alkyl et aryl phosphates éthoxylés,
- dérivés fluorocarbonés,
- sulfonate d'ammonium perfluoro alkyle,
- sulfonate de potassium perfluoro alkyle,
- 30 - sulfonate d'aminoalcool perfluoro alkyle,
- acrylate perfluoro alkyle.

L'invention sera mieux comprise par la description détaillée ci-après, qui n'est donnée qu'à titre d'exemple indicatif et non limitatif.

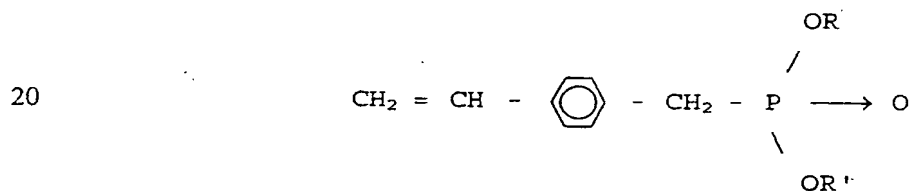
- 35 L'invention permet de simplifier la mise en œuvre des enduits et peintures et d'utiliser les synergies de propriétés entre les liants et les additifs utilisés. En particulier, si le liant présente de bonnes propriétés barrière et si l'additif présente de très bonnes qualités d'adhérence au métal, les

produits obtenus présentent d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion.

La compatibilité entre polymères étant une caractéristique assez rare, on utilise des associations de polymères de même nature ou de natures très voisines, c'est-à-dire, différant par leur taille moléculaire ou par leur composition, majoritairement apparentée à celle du liant, bien que pouvant posséder quelques unités nouvelles.

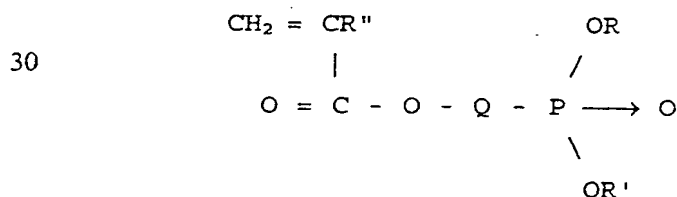
Les monomères phosphonés portent une double liaison polymérisable et un groupe phosphonique, uni par une liaison C-P à la chaîne latérale de ce monomère. De même, les monomères polycondensables possèdent un groupe phosphonate lié par une liaison C-P à la chaîne latérale du monomère.

On peut citer, à titre d'exemple, des monomères styréniques de formule :



dans laquelle R et R' sont semblables ou différents et égaux.

On peut citer également des monomères acryliques de formule :

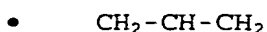
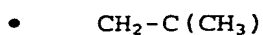


dans laquelle R et R' sont semblables ou différents.

Q=

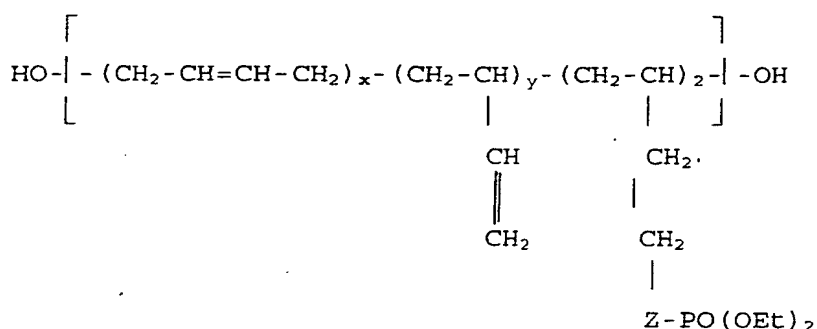
- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
- $(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3$
- $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3$





5

Les additifs de réactions peuvent également résulter de la  
modification chimique d'oligomères commerciaux tel que le PBHT,  
10 de la société ATOCHEM,



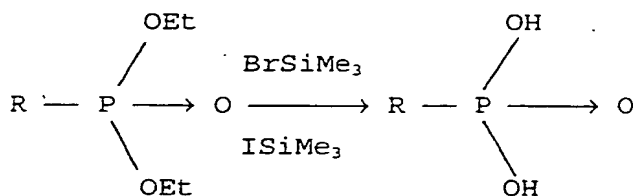
15

20

avec Z = rien ou  $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,

Tous les additifs phosphonés décrits précédemment ne sont  
efficaces que sous forme acide.

25 La transformation chimique des esters phosphoniques, que ce  
soit sur les monomères ou sur les copolymères, est bien connue de  
l'Homme de Métier et peut être réalisée, en milieu acide ou  
basique, pour l'obtention des monoacides phosphoniques, ou bien,  
grâce à l'utilisation des halogéno-silanes, pour la préparation  
30 des diacides phosphoniques selon la réaction suivante :



35

La description suivante, en regard des exemples annexés à  
titre non limitatif, permet de mieux comprendre comment  
40 l'invention peut être mis en œuvre.

Exemple 1 :Synthèse d'un copolymère MMA/MAPHOS 55/45CH<sub>3</sub>

5 Soit MMA le méthacrylate de méthyle : CH<sub>2</sub>=C-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> et MAPHOS le méthacrylate phosphoné

CH<sub>3</sub>

/

10 CH<sub>2</sub>=C-CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> produit préparé selon méthode décrite par C. BRONDINO (thèse Montpellier, 1996).

15 Dans un tricol de 1 litre, muni d'un réfrigérant à eau, d'un bullage d'azote et d'une ampoule à brome, on introduit 20,0 g (0,2 mol) de MMA, 44,4 g (0,2 mol) de MAPHOS et 400 ml de THF. On place dans l'ampoule à brome 1,968 g d'AIBN en solution dans 100 ml de THF.

20 On dégaze le mélange réactionnel pendant 15 min, et on le porte à 70°C. Puis on ajoute au goutte à goutte 30 ml de la solution d'amorceur. Deux heures après, on verse de nouveau au goutte à goutte 30 ml de la solution d'amorceur. Et enfin, au bout de 4 heures, on verse au goutte à goutte le reste de la solution d'amorceur.

25 Après 6 heures de réaction, on précipite le mélange réactionnel dans 4 litres de pentane. On filtre le copolymère ainsi recueilli, et on le solubilise dans 200 ml de dichlorométhane. On précipite à nouveau dans 4 litres de pentane, et on recueille ainsi après filtration une fine poudre blanche pulvérulente et très hygroscopique. On la sèche dans un ballon sous vide poussé pendant 4 heures. On obtient ainsi 59,8 g de copolymère, soit un rendement de 93 %.

30 L'analyse RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) confirme la composition du copolymère qui contient 54 % de MMA, et 46 % de MAPHOS.

Exemple 2 :Hydrolyse du copolymère MMA-MAPHOS 55/45

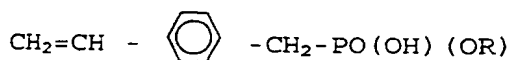
35 On place dans un tricol de 1 litre muni d'un réfrigérant à eau, d'un bullage d'azote et d'une ampoule à brome, 59,8 g (0,37 mol) de copolymère résultant de l'exemple 1 en solution dans 500 ml de dichlorométhane. On dégaze la solution pendant 15 min, puis on ajoute au goutte à goutte 53 ml (0,41 mol) de bromotriméthylsilane fraîchement distillé sous azote. On agite à 40 température ambiante pendant 3 heures.

En fin de réaction, on évapore au rotavapor le solvant, puis on ajoute un excès de méthanol (500 ml). On agite à température ambiante pendant 3 heures, et on évapore de nouveau le solvant. On recueille ainsi 58,8 g de copolymère hydrolysé sous la forme d'une pâte jaunâtre.

Exemple 3 :

Synthèse d'un copolymère MMA/styrène phosphoné

Soit MMA le méthacrylate de méthyle, la formule du styrène phosphoné étant :



R = Et,  $\text{H}_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$

Ces produits ont déjà été décrits. Réf "Eur. Polym. J., Vol. 32, N° 2, pp. 159-163, 1996 - Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd - Printed in Great Britain, All rights reserved - 0014-3057(95)00132-8 - 0014-3057/96 \$15,00 + 0,00.

HOMOPOLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF SALT FORMED FROM A NEW DIETHYL STYRENIC PHOSPHONATE MONOMER BERNARD BOUTEVIN\*, BACHAR HAMOUI, JEAN-PIERRE PARISI and BRUNO AMEDURI

Exemple 4 :

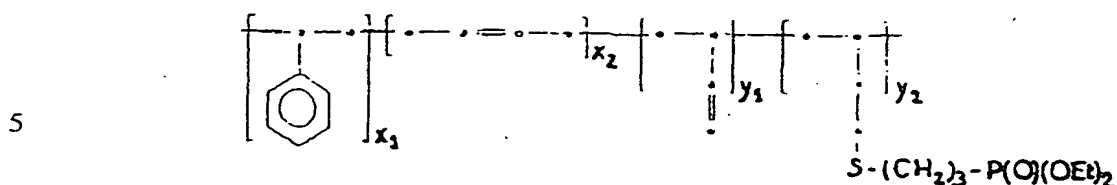
Greffage du thiol phosphoné  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{PO}(\text{OEt})_2$  sur un copolymère styrène-butadiène

Dans un ballon de 3 litres, on introduit 10 g de FINAPREN 502, 2,76 g de thiol phosphoné, 0,1 g de benzophénone, solubilisés dans 700 ml de THF. On dégaze la solution pendant 15 min à l'azote, et on irradie le mélange réactionnel aux UV pendant 24 heures.

On constate que la solution a formé un gel que l'on resolubilise dans un volume total de THF de 2,5 litres. En fin de réaction, on concentre la solution à 700 ml, et on précipite dans 4 litres de méthanol. On filtre, on rince et on sèche sous vide le précipité blanc recueilli. On isole ainsi le copolymère greffé sous la forme d'une gomme élastique.

L'analyse RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) confirme la structure du produit attendu.





Quant à l'analyse élémentaire, elle nous donne le pourcentage de phosphore du copolymère greffé. Dans ce cas, il vaut 2 %. Le rendement de greffage est donc de 50 %.

#### Exemple 5 :

#### Synthèse d'un copolymère contenant un groupe époxyde

Dans un autoclave de 3,5 litres muni d'un agitateur, on introduit 2 litres d'acétonitrile, 1 mole de 2-hydroxyéthyl vinyléther, 4 moles de 2-(diméthoxyphosphonate) éthylvinyléther, 22 g de peroxyde de benzoyle. On dégaze le mélange sous vide et on ajoute 5 moles de chlorotrifluoroéthylène. On chauffe à 95°C et la pression augmente jusqu'à 30 bars. Cette pression diminue jusqu'à 10 bars au bout de 6 heures. Le réacteur est refroidi, dégazé pour éliminer le chlorotrifluoroéthylène qui n'a pas réagi. On obtient une solution du copolymère dont l'extrait sec est voisin de 38 %. Ce copolymère contient des motifs fluorés apportant 19 à 21 % de fluor (analyse élémentaire).

#### Exemple 6 :

#### Synthèse du copolymère de l'exemple 5, avec des groupes silylés

Dans un réacteur de 3 litres, on introduit 160 g du copolymère obtenu selon l'exemple 5, dans l'acétonitrile, et contenant 0,5 mole d'équivalents  $OP(OCH_3)_2$ . On rajoute une mole de bromotriméthylsilane à température ambiante, pendant 2 heures. Après réaction et évaporation du solvant, la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- $^1H$ ) permet de mettre en évidence la présence de groupes  $O-Si(CH_3)_3$  sur le copolymère, en substitution des groupes  $OCH_3$ .

Il est possible de conserver ce polymère en l'état, ou bien de lui faire subir une hydrolyse par du méthanol en excès. On obtient alors un copolymère avec des unités structurales phosphonates acides :  $-PO(OH)_2$ .

#### Exemple 7 :

On introduit dans le réacteur 160 g du copolymère de l'exemple 5 et on ajoute une mole de chlorotriméthylsilane au

lieu de bromotriméthylsilane. On obtient alors en majorité le dérivé phosphonate porteur d'une fonction ester méthylé et une fonction silylée. Après hydrolyse, on obtient un copolymère ayant des unités structurales phosphonate mixte acide-ester de  
5 formule :  $-\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ .

Exemple 8 :

Synthèse du sel d'ammonium du copolymère de l'exemple 6

On introduit dans le réacteur 140 g du copolymère obtenu selon l'exemple 2, et contenant environ 0,5 mole d'équivalents  
10  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  ; on ajoute une mole de cyclohexylamine, soit 181 g, et on laisse réagir une heure. L'infrarouge du produit obtenu permet de mettre en évidence la disparition des bandes OH.

Exemple 9 :

On introduit dans le réacteur les mêmes constituants que  
15 pour l'exemple 5, mais on remplace une mole de chlorotrifluoroéthylène par une mole de :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_8\text{F}_{17}$ .

La réaction est ensuite menée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5. Le produit final présente un taux de fluor voisin de 31 %, déterminé par analyse élémentaire. Ce copolymère  
20 peut être traité selon la même technique que celle des exemples 6 à 8.

Exemple 10 :

On synthétise les composés selon les exemples 5 à 8, mais on remplace l'hydroxy éthyl vinyl éther par le diméthoxy méthyl  
25 allyl propyl vinyl éther de formule :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

Exemple 11 :

On introduit dans un réacteur environ 180 g du copolymère selon l'exemple 10, et contenant 0,5 mole d'équivalent  
30  $-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ . On rajoute une mole de chlorotriméthylsilane et on laisse réagir deux heures à température ambiante. Comme pour les exemples 2 ou 3, on met alors en évidence par RMN- $^1\text{H}$ , l'apparition d'un signal correspondant à la présence de groupes  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ .

35 Exemple 12 :

En utilisant les mêmes conditions opératoires que pour l'exemple 5, on introduit dans le réacteur, un mélange composé de une mole d'alcool allylique et une mole d'allyl diéthylphosphonate. Après refroidissement, on introduit un  
40 mélange gazeux dans les proportions 6,5/1,5 de fluorure de

vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène. Dans les mêmes conditions de pression que pour l'exemple 5, on obtient, après 6 heures de réaction et de dégazage, un copolymère fluoré dont le taux de fluor mesuré par analyse élémentaire, est proche de 40 %.

5 Exemple 13 :

En employant les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 5, on introduit tout d'abord dans le réacteur un mélange composé de 1 mole d'hydroxy éthyl allyl éther et 1 mole de vinyl phosphonate de diéthyle. Après dégazage et  
10 refroidissement, on rajoute 6 moles de fluorure de vinylidène et 2 moles d'hexafluoropropylène,  $\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$ . On obtient, après 5 heures de réaction, un copolymère contenant environ 48 % de fluor.

Exemple 14 :

15 Selon les conditions opératoires de l'exemple 5, on introduit tout d'abord 1 mole d'allyl phosphonate de diéthyle, 1 mole d'alcool allylique et 1 mole d'acétate de vinyle.

Après refroidissement et dégazage, on ajoute 6 moles de chlorotrifluoro éthylène. Après 6 heures de réaction, on obtient  
20 un copolymère contenant environ 31 % de fluor.

Exemple 15 :

Dans un réacteur autoclave en Hastelloy d'une capacité de 1 000 ml on introduit :

- 234 g (1,69 mole) de phosphonate  $\text{HPO(OEt)}_2$
  - 25 - 2,5 g ( $1,71 \cdot 10^{-2}$  mole) de peroxyde de di-t-butyle
  - 200 g (4,93 moles) d'acétonitrile
- et 108 g (1,69 mole) de fluorure de vinylidène ( $\text{VF}_2$ ).

Après 5 heures de réaction à  $140^\circ\text{C}$ , on obtient un mélange de télomères  $\text{H(-CF}_2\text{-CH}_2)_n\text{-PO(OEt)}_2$  avec un DPn voisin de 3,0 et un  
30 taux de conversion du  $\text{VF}_2$  de l'ordre de 90 %.

Exemple 16 :

Dans les mêmes conditions décrites dans l'exemple 15, on réalise la réaction avec le chlorotrifluoroéthylène (CTFE). On en introduit 197 g (1,69 mole). Le mélange des télomères obtenus  
35  $\text{H-(CFC1-CF}_2)_n\text{-PO(OEt)}_2$  présente un DPn voisin de 2 et le taux de conversion du CTFE est de 78 %.

Exemple 17 :

Selon l'exemple 15, le phosphonate est l'hydrogénophosphonate de diméthyle  $\text{HPO(OCH}_3\text{)}$ .

Exemple 18 :

Selon l'exemple 16, le phosphonate est l'hydrogénophosphonate de diméthyle :  $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$ .

Exemple 19 :

5 Les produits de l'exemple 15 sont hydrolysés soit par du méthanol après silylation par un halosilane  $\text{XSi}(\text{CH}_3)_2$  avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , soit par action de l'acide chlorhydrique.

Ainsi à partir de 50 g de monoadduit  $\text{HCF}_2\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OEt})_2$  et de 39,4 g de  $\text{BrSi}(\text{CH}_3)_3$  ajoutés goutte à goutte en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (solvant) et après 2 heures d'agitation, on rajoute au milieu 10 50 ml de méthanol. Après distillation on obtient 34,7 g de produit monoacide  $\text{H-CF}_2\text{-CH}_2\text{-P O}(\text{OH})(\text{OEt})$ .

Exemple 20 :

15 Les produits de l'exemple 16 sont hydrolysés comme décrits à l'exemple 19.

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 4,00 g ( $1,57 \cdot 10^{-2}$  mole) de monoadduit en solution dans 20 ml de toluène auquel on ajoute 8 ml d' $\text{HCl}$  12N ( $9,6 \cdot 10^{-2}$  mole 6eq d' $\text{HCl}$  pour 1eq ester). La solution est portée au reflux de 20 solvant ( $120^\circ\text{C}$ ) pendant 12 h.

Après refroidissement de la solution, le toluène est évaporé et la solution est lavée deux fois avec 50 ml d'eau distillée. Elle est de nouveau concentrée. On recueille un solide blanc de masse 4,44 g tiré de la phase aqueuse après 25 concentration et séchage à l'étuve. Les analyse RMN montrent que l'on a clivé 75 % des groupements "ester phosphonique".

Exemple 21 :

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 6 g de PBHT R-20, 4 g de thiol  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-PO}(\text{OEt})_2$ , 30 0,18 g d'AIBN et 60 g de THF (solvant). Après 4 h de réaction à  $70^\circ\text{C}$  et après traitement du produit, les analyses RMN nous montrent des taux de greffage de 19 %. Dans ces conditions le produit greffé contient 2,6 % de phosphore. Ces réactions sont déjà décrites :

35 Ref. Polymer Bulletin 41, 145-151 (1998).

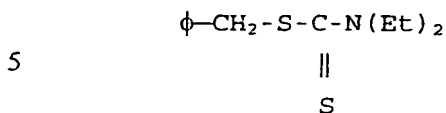
GRAFTING PHOSPHONATED THIOL ON HYDROXY TELECHELIC POLYBUTADIENE  
Bernard Boutevin, Yves Hervaud, Gérard Moulédous

Exemple 22 :

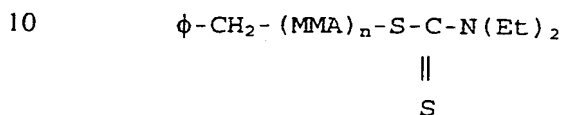
On réalise la synthèse du copolymère à blocs MMA et MAPHOS.

Etape 1 :

On effectue la polymérisation du MMA avec le thiurame



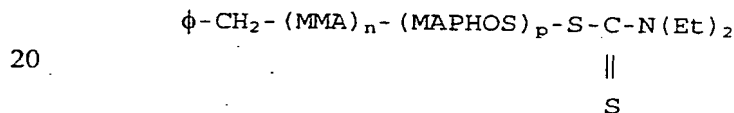
On obtient le composé (A), de formule :



avec la Masse moléculaire en nombre d'environ égale à 20 000.

15 Etape 2 :

On effectue la polymérisation photochimique du composé (A) avec le MAPHOS et on obtient le copolymère (B) de formule :



On ajoute 7 MAPHOS par chaîne (p est alors égal à 7).

La Masse moléculaire en nombre est environ de 21 000 (structure contrôlée par RMN).

25 Etape 3 :

On hydrolyse le composé 3 par  $BrSi(Me)_3$ , puis  $CH_3OH$ .

Exemple 23 :

On introduit un mélange de styrène, de peroxyde de dicumyle et de "Tempo" (Pipéridine nitroxyle), dans un rapport molaire de 1000/1/2.

On porte le mélange à 120°C pendant 8 heures. On analyse une aliquote en GPG (Chromatographie à Perméation de Gel), qui montre la formation d'un polystyrène de masse 45 000, assez proche de la masse de 50 000 qui était attendue.

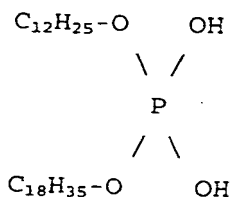
On introduit dans le mélange réactionnel de produit  $CH_2=CH-\phi-CH_2-PO(OC_2H_5)_2$ , dans des proportions molaires de 1 à 100 en polystyrène et monomère phosphoné, respectivement. On porte le mélange à 120°C pendant 10 heures, ce qui conduit à une conversion totale en dérivé styrénique phosphoné.

La masse moléculaire finale en équivalent polystyrène est de 68 000. La RMN de  $^1\text{H}$  confirme la présence d'environ 5 motifs styrène pour 1 motif phosphoné (intégration du groupe  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) par rapport à l'ensemble des protons aromatiques.

On réalise l'hydrolyse des esters avec  $\text{ClSiMe}_3$  pour obtenir le diacide correspondant.

Exemple 24 :

On effectue la synthèse de phosphates réticulables ayant la formule suivante :



On ajoute mole à mole l'alcool  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$  sur  $\text{POCl}_3$  dans le chloroforme, en présence de triéthylamine pour capter l'acide chlorhydrique formé. Après deux heures de réaction, on ajoute l'alcool insaturé  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$  et après deux heures de reflux dans le  $\text{CHCl}_3$ , on hydrolyse le mélange. Après extraction, on isole un monoacide dont l'indice d'acide correspond à la formule ci-dessus.

Pour cet exemple, on peut utiliser l'une des trois préparations suivantes :

Préparation A

A partir du composé obtenu selon l'exemple 24, on prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :

10 parties du composé selon l'exemple 24

1 partie d'acide nonyl phénoxy acétique

aminoéthanol en quantité suffisante pour obtenir  $8,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$

6 parties de monométhyl éther de propylène glycol

eau pour faire 100 parties.

On applique cette solution sur des surfaces d'acier et après élimination de l'eau, on obtient une protection, après exposition à une atmosphère saturée d'humidité à  $37,8^\circ\text{C}$ , selon la norme ASTM D 1735-62. On estime la corrosion selon la norme ASTM D 610-68, estimée au grade 10, après une semaine. Cela équivaut à une absence totale de corrosion, alors qu'une éprouvette d'acier n'ayant pas subi le traitement présente déjà un grade 1 de

corrosion, ce qui correspond à une surface corrodée à 50 %, après 24 heures.

Le composé selon l'exemple 24 permet une protection provisoire de 168 heures car il n'est pas réticulé. On peut  
5 l'enlever de l'acier pour lui faire subir ensuite un traitement postérieur, par exemple on peut le laminier, profiler, le transformer par découpage, emboutissage, soudure, etc.

#### Préparation B

- 5 parties du composé de l'exemple 24
- 10 5 parties du copolymère styrène acrylique à 50 %
- 1 partie d'acide nonyl phénoxy acétique
- di-méthylaminoéthanol en quantité suffisante pour obtenir  $8,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$
- 6 parties de monométhyléther de propylène glycol
- 15 eau pour faire 100 parties

Sur acier galvanisé, on obtient le grade 10, après 6 semaines d'exposition. Sans traitement, une même surface présente un grade 1 de corrosion, après une semaine d'exposition.

- 20 Du fait qu'on a ajouté un composé filmogène, le copolymère styrène acrylique, on augmente la protection.

#### Préparation C

- 5 parties du composé de l'exemple 13
- 5 parties du copolymère styrène acrylique à 50 %
- 1 partie d'acide nonyl phénoxy acétique
- 25 cyclohexylamine en quantité suffisante pour obtenir  $8,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$
- 2 parties de formiate d'imidazole substitué
- 6 parties de monométhyléther de propylène glycol
- eau pour faire 100 parties

- 30 Dans les mêmes conditions d'essais que pour l'exemple 20, sur acier galvanisé, on obtient le grade 10, après 10 jours d'exposition.

- 35 A partir de la même composition, on effectue l'essai de corrosion par immersion dans une solution à 3,5 % de NaCl, et on observe que sans protection, la corrosion apparaît après 15 minutes d'immersion d'une surface d'acier nue, et après application de la composition, on n'observe aucune corrosion après 12 heures d'exposition.

Cette composition est une composition permettant une protection à caractère provisoire, pouvant être facilement éliminée par lavage.

Exemple 25 :

5 On effectue l'époxydation du sel de l'acide obtenu selon l'exemple 13.

A une mole d'acide de l'exemple 13, on ajoute une mole d'ammoniaque puis 1,2 mole d'acide p-chloroperbenzoïque et on porte à reflux pendant une heure. Le mélange est concentré à 50 % d'extrait sec.

Exemple 26 :

15 Au mélange obtenu selon l'exemple 14, on ajoute mole à mole de l'acide acrylique et on porte à reflux pendant 8 heures. Après avoir ajouté 1 % d'hydroquinone, on obtient un produit qui est acrylé.

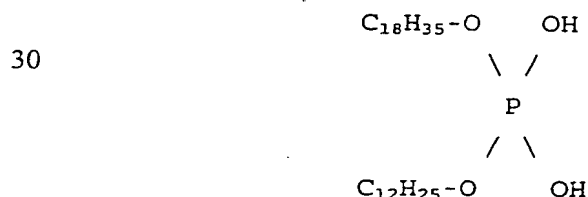
Exemple 27 :

20 On ajoute l'hydrogénophosphonate de diéthyle  $\text{HPO}(\text{OEt})_2$  sur le 1-dodécène selon la méthode décrite par Pelaprat et Coll. On obtient avec un rendement de 90 %, le composé  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}(\text{OEt})_2$ .

On hydrolyse ce composé par le bromotriméthylsilane, selon la méthode décrite par Hamoui et Coll (Macromol. Chem. Phys., 1985, 1995).

On obtient ainsi le diacide  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}(\text{OH})_2$ .

25 On réalise l'estérification de ce diacide dans le toluène, à chaud, avec un système "dean stark" pour éliminer l'eau, estérification qui est faite avec un alcool de formule  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$  pour donner le composé de formule suivante :



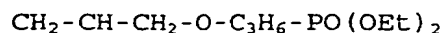
35 On époxyde ce composé, comme dans l'exemple 14, et on effectue ensuite l'acrylation comme dans l'exemple 15.

Exemple 28 :

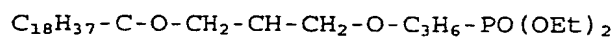
Comme dans l'exemple 16, on ajoute l'hydrogénophosphonate de diéthyle  $\text{HPO}(\text{OEt})_2$  à une mole d'allylglycidyléther.

40 On obtient quantitativement le composé suivant :

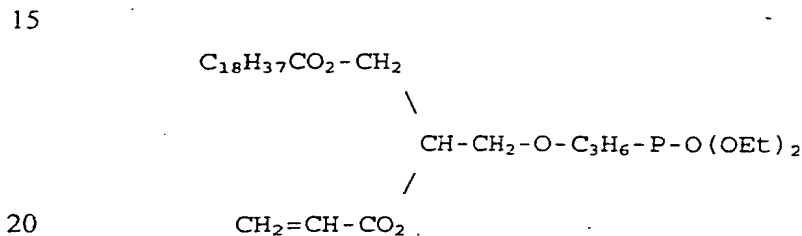




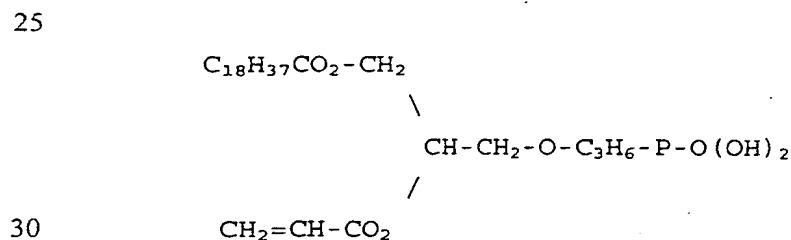
5 On ajoute l'acide gras  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CO}_2\text{H}$  à cet époxyde, en présence de  $10^{-2}$  mole d'éthyl laurylamine pour obtenir le composé de formule suivante :



On ajoute au composé précédent, le chlorure d'acryloyle et on obtient le composé de formule suivante :



dont l'hydrolyse par le bromotriméthylsilane conduit quantitativement à l'acide correspondant, de formule suivante :



Pour obtenir une protection de longue durée sur acier nu, on peut utiliser l'une ou l'autre des deux compositions suivantes :

#### 35 Préparation A

- 145 parties du composé obtenu dans l'exemple 28  
 220 parties de polyvinyl difluorure greffé par l'acrylate d'hydroxyéthyle  
 6 parties d'ammoniaque  
 40 167 parties d'oxyde de titane rutil

- 33 parties d'oxyde de fer rouge  
 2,5 parties d'un dispersant  
 33 parties de diéthylène glycol  
 2,5 parties d'un agent anti-mousse  
 5 68 parties de méthylol mélamine  
 323 parties d'eau

Les caractéristiques de la composition sont les suivantes :

- 8,6  $\leq$  pH  $\leq$  8,8  
 rapport pigment/polyvinyl difluorure greffé = 0,55/1,0  
 10 viscosité FORD n° 4 = 45/50 secondes  
 % mélamine : extrait sec : 18,6

On effectue l'application par pulvérisation ou après dilution.

- On effectue la cuisson du revêtement 10 minutes à 180°C ou  
 15 15 minutes à 150°C. On obtient un revêtement dont la durée de protection est de 500 heures (résistance au brouillard salin mesurée selon la norme AFNOR x 41.002).

La dureté au crayon est F.2H.

L'adhérence NFR 30038 est de 100 %.

#### 20 Préparation B

- 6 parties du composé obtenu dans l'exemple 28  
 5 parties du copolymère vinyl maléique  
 4 parties d'alcool polyvinylique à 98 %  
 ammoniacale en quantité suffisante pour obtenir 8,5  $\leq$  pH  $\leq$  9,0  
 25 1 partie d'hydroxyéthyl cellulose  
 1 partie d'un agent mouillant non ionique HLB:12  
 8 parties de  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 eau pour faire 100 parties

La densité de la composition est de 1,08 à 1,10.

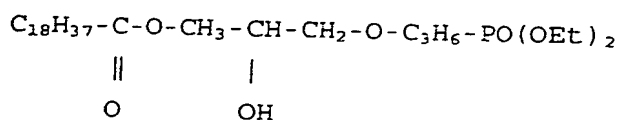
- 30 La viscosité FORD n° 4 est de 20 à 22 secondes.

On effectue l'application par pulvérisation ou tel quel.

On cuit pendant 15 minutes à 150°C. On obtient une protection de longue durée de l'acier, de plus de 500 heures.

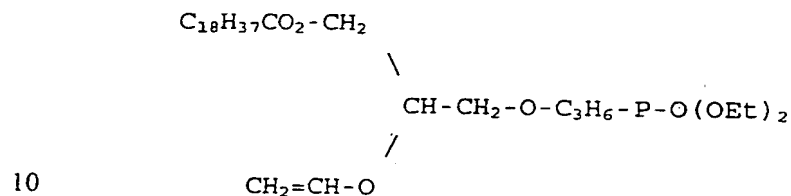
#### Exemple 29 :

- 35 A partir de l'alcool obtenu dans l'exemple 17,



on réalise la transvinylolation avec le butyl vinyl éther, en utilisant un catalyseur au palladium, tel que décrit dans J. of Phys. Chem., 44, 395, 1989, pour obtenir le composé de formule suivante :

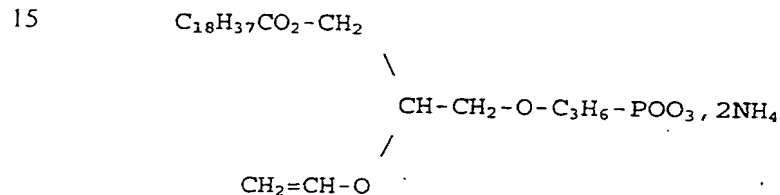
5



10

On réalise l'hydrolyse de ce composé, avec  $\text{BrSi}(\text{Me})_3$  et l'ammoniaque pour obtenir le di-sel de formule suivante :

15



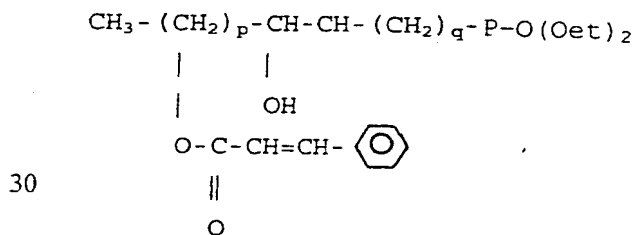
20

#### Exemple 30 :

A partir de l'époxyde préparé dans l'exemple 14, on ajoute l'acide cinnamique, selon le procédé de l'exemple 15.

On obtient le produit de formule suivante :

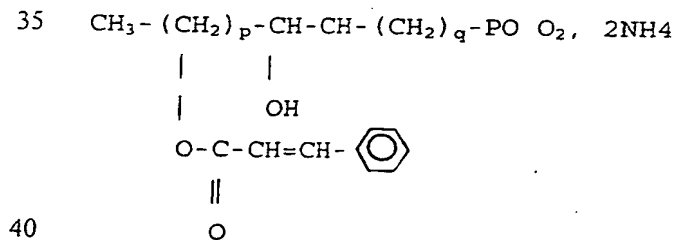
25



30

L'hydrolyse pratiquée comme précédemment conduit au composé de formule suivante :

35



40

Une composition conforme à l'invention peut également se présenter sous forme d'une émulsion aqueuse :

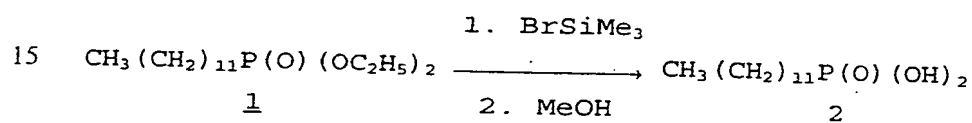
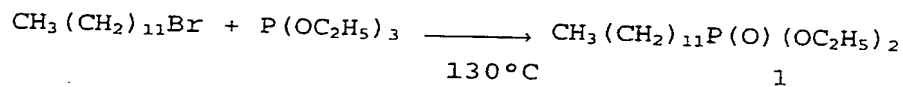
Exemple 31 :

Une émulsion aqueuse de polyéthylène a été préparée à partir des constituants suivants :

	Parts
Copolymère PE-AA AC 5120	40
Solution d'ammoniaque à 25 %	8
Acide dodécylphosphonique	4
Gomme Xanthan	1
Eau déminéralisée	197

Synthèse de l'acide dodécylphosphonique

L'acide dodécylphosphonique a été préparé en deux étapes comme suit :



Dans un tricol muni d'une ampoule à brome, d'une arrivée d'argon et d'un appareil à distillation, on introduit 49,8 g de bromododécane. On place le montage sous atmosphère inerte et on chauffe à 130°C. On ajoute alors goutte à goutte 36,5 g de phosphite de triéthyle à l'aide de l'ampoule. Après 24 heures de réaction, on élimine les réactifs restants par distillation sous vide et on recueille ainsi 55,1 g de dodécylphosphonate de diéthyle 1, soit un rendement de 90 %.

30,6 g du composé 1 ainsi isolé sont alors solubilisés dans 500 ml de dichlorométhane. puis 30,6 g de bromotriméthylsilane (2 eq) sont ajoutés sous atmosphère inerte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le solvant est alors évaporé, puis on ajoute 500 ml de méthanol. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le méthanol est évaporé. On recueille un solide blanc que l'on lave à l'éther et que l'on sèche sous vide. On isole alors 23,9 g d'acide dodécylphosphonique 2, soit un rendement de 95,6 %.

Préparation de l'émulsion aqueuse de polyéthylène

5 Dans un réacteur sous pression, on introduit le copolymère Ethylène-Acide Acrylique AC5120, la solution d'ammoniaque à 25 % et l'eau déminéralisée. On porte l'ensemble à 110° pendant 15 minutes sous vive agitation mécanique. On refroidit rapidement dans de la glace puis on recueille l'émulsion sous forme d'un lait parfaitement homogène de pH = 10.

10 Dans un agitateur mécanique, on place l'émulsion aqueuse de polyéthylène. Sous faible agitation, on ajoute la gomme Xanthan, puis l'acide dodécylphosphonique. On augmente progressivement la vitesse d'agitation de sorte à obtenir une parfaite dissolution des additifs dans l'émulsion.

\*\*\*

REVENDICATIONS

1. Procédé de protection de produits métalliques contre la corrosion, caractérisé en ce que l'on applique aux produits  
5 métalliques directement, c'est-à-dire sans aucun traitement préalable, une composition formée, au moins, d'un liant filmogène, d'au moins un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et d'au moins un additif oligomère porteur d'acides phosphoniques.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits métalliques à traiter ayant une surface excessivement oxydée sans pourtant être calaminée, on les soumet à un brossage grossier devant ramener l'oxydation de leur surface à une valeur faible, non nécessairement nulle, puis on leur  
15 applique la composition.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits métalliques à traiter étant excessivement gras en surface, on les soumet à un nettoyage grossier devant ramener le gras de leur surface à une valeur faible, non nécessairement  
20 nulle, puis on leur applique la composition.

4. Composition pour la protection de produits métalliques contre la corrosion, comprenant un liant et au moins un additif, caractérisée en ce qu'elle comprend un liant filmogène, au moins un additif inhibiteur de corrosion réactif avec le métal et au  
25 moins un additif oligomère porteur d'acides phosphoniques.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs additifs de pigmentation.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs produits mouillants.  
30

7. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient un produit mouillant formé par au moins un composant sélectionné parmi les suivants :

- ⇒ alkyl et aryle phosphonates éthoxylés,
- 35 ⇒ dérivés fluorocarbonés,
- ⇒ sulfonate d'ammonium perfluoroalkylé,
- ⇒ sulfonate de potassium perfluoroalkylé,
- ⇒ sulfonate d'amino alcool perfluoroalkylé,
- ⇒ acrylate perfluoroalkylé

8. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les additifs portent une chaîne polymère compatible avec le liant.

5 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les additifs sont des copolymères statistiques à blocs ou greffés portant des séquences ou greffons compatibles avec le liant.

10 10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les additifs sont des copolymères d'au moins un monomère compatible avec le liant et d'au moins un monomère phosphoné.

15 11. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère compatible avec le liant est polymérisable en chaîne, sélectionné parmi les acryliques méthacryliques, les styréniques, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle ou le vinyl ester.

12. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère compatible avec le liant est sélectionné parmi les monomères polycondensables, les diols ou les diacides époxydes.

20 13. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend des groupements acides phosphoniques.

25 14. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'additif de réactivité est un phosphonate ou un phosphate dont les chaînes moléculaires sont soit hydrocarbonées, soit fluorées, soit chlorofluorées.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'additif de réactivité est formé par au moins un composant sélectionné parmi :

- 30 ⇒ les acides phosphoniques et alkyl phosphoniques,
- ⇒ les acides phosphoriques,
- ⇒ l'acide aminotriméthylène phosphonique,
- ⇒ l'acide 1-hydroxyéthylidène-1-1-diphosphonique,
- ⇒ l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique,
- ⇒ l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique,
- 35 ⇒ l'acide di-éthylène triamine pentaméthylène phosphonique.

\*\*\*